

Method and apparats for cold temp operation of fuel cells utilizing hydrides having different heat capacities

Publication number: CN1460307

Publication date: 2003-12-03

Inventor: KELLEY RONALD J (US); PRATT STEVEN D (US);
MUTHUSWAMY SIVAKUMAR (US)

Applicant: MOTOROLA INC (US)

Classification:




- international: *H01M6/00; H01M8/04; H01M8/06; H01M8/22; H01M;
H01M6/00; H01M8/04; H01M8/06; H01M8/22; (IPC1-7):
H01M8/06; H01M8/04*

- European: H01M8/04C6B; H01M8/04C6D; H01M8/04H

Application number: CN20028000851 20020306

Priority number(s): US20010817336 20010326

Also published as:

 WO02078104 (A3)
 WO02078104 (A2)
 EP1374326 (A3)
 EP1374326 (A2)
 US6586124 (B2)

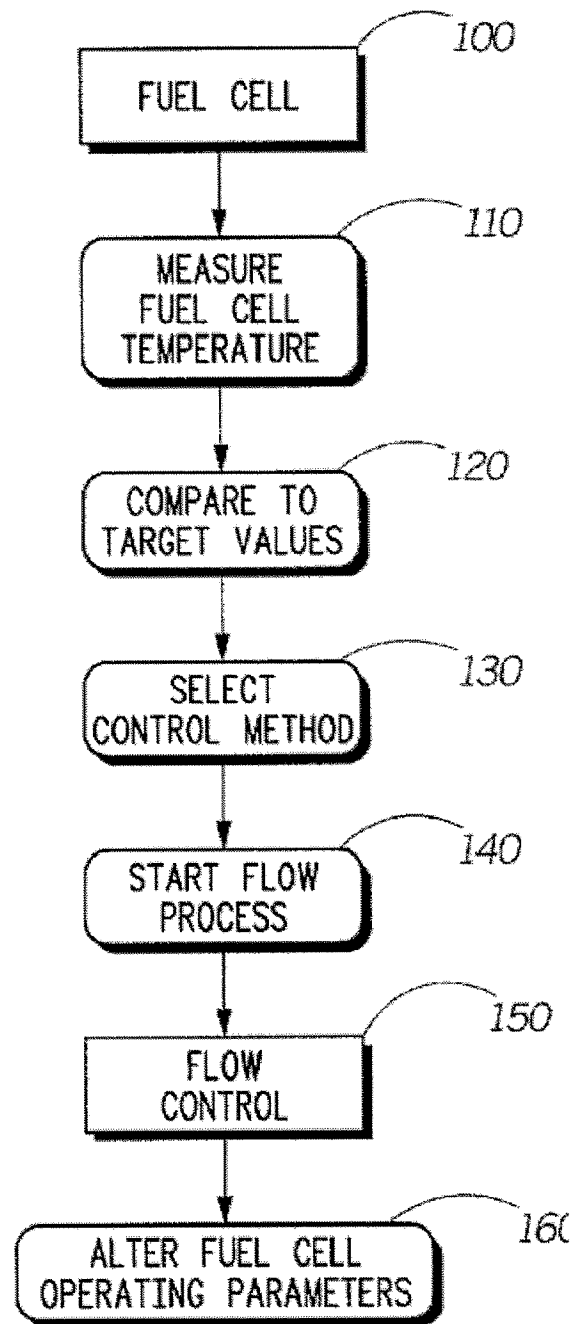
more >>

[Report a data error he](#)

Abstract not available for CN1460307

Abstract of corresponding document: **US2002136937**

An apparatus and method for temperature regulation of a fuel cell using differential heat capacity of the fuel storage media is disclosed. The method of regulating the temperature involves measuring the temperature of one or more fuel cells, comparing the temperature against target values, selecting a control method from a set of available control methods based on the result of comparison and using that control method to initiate and control a regulation cycle, and actuating a flow control means using the selected control method to alter the flow of fuel between one or more fuel storage containers, each containing fuel storage media which exhibit different enthalpies of formation and dissociation. The regulation process starts with measuring temperature (110) of a fuel cell system (100). The measured temperature is then compared (120) to a predetermined set of ideal target values designed to provide peak fuel cell performance. Following the comparison step, a control method (130) is selected from a list of available control methods. The control method has the necessary parameters and logic to define an fuel flow initiation process (140) which in turn actuates a flow control means (150). Actuation of the flow control means changes the temperature of the one or more fuel cells and alters its operating parameters (160).



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/06

H01M 8/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02800851.0

[43] 公开日 2003 年 12 月 3 日

[11] 公开号 CN 1460307A

[22] 申请日 2002.3.6 [21] 申请号 02800851.0

[30] 优先权

[32] 2001. 3.26 [33] US [31] 09/817,336

[86] 国际申请 PCT/US02/07129 2002.3.6

[87] 国际公布 WO02/078104 英 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.26

[71] 申请人 摩托罗拉公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 罗纳德 J 凯利 史蒂文 D·普拉特

西瓦库马尔·穆图斯瓦米

罗伯特 W·彭尼西

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

代理人 谢丽娜 张天舒

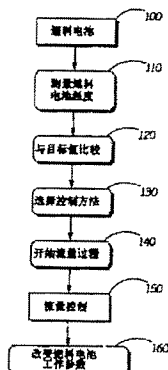
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称 使用不同热容的氢化物的燃料电池在低温下运行的方法及设备

[57] 摘要

公开了一种使用不同热容的燃料存储介质的燃料电池进行温度调节的设备和方。调节温度的方法包括：测量一个或多个燃料电池的温度，将测得温度与目标值进行比较，根据比较结果从一系列可用控制方法中选择一种控制方法，使用这种控制方法来启动并控制一个调温周期，启动使用选定控制方法的流量控制装置来改变一个或多个燃料存储容器之间的燃料流量，每中包含的燃料存储介质在形成与分解过程中表现出不同的热含量。调节过程起始于对燃料电池系统(100)进行测温(110)。然后温度与预定的一系列理想目标值进行比较(120)，这些值设计为令燃料电池提供最高的性能。在比较步骤 120 之后，从可用控制方法列表中选择控制方法(130)。控制方法中含有必要的参数和逻辑，以定义燃料流量初始化过程(140)，并

依次启动流量控制装置(150)。流量控制装置的启动改变了一个或多个燃料电池的温度，并改变了它的工作参数(160)。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种在寒冷环境中使用的燃料电池，使用了两个氢气源，每个具有不同的热容，包括：

- 5 第一氢气存储装置，在温度 T 具有第一平衡压力；
 第二氢气存储装置，在温度 T 具有第二平衡压力；
 一种流量控制装置，用于调节第一氢气存储装置、第二氢气存储装置与燃料电池间的氢气流量；
 与第二氢气存储装置直接热连接的一部分燃料电池；而且
10 其中所述第一平衡压力比所述第二平衡压力大。

2. 一种在寒冷环境中使用的燃料电池，使用了两种金属氢化物，每个具有不同的热容，包括：

- 包含在温度 T 具有第一平衡压力的金属氢化物的第一存储容器；
15 包含在温度 T 具有第二平衡压力的金属氢化物的第二存储容器；
 流量控制装置，用于调节第一存储容器、第二存储容器与燃料电池间的氢气流量；
 与第二存储容器直接热连接的燃料电池；而且
 其中所述第一平衡压力比所述第二平衡压力大。

20

3. 一种是燃料电池在寒冷环境中工作的方法，包括：

感应燃料电池的温度，将感应到的温度与一系列预先确定的参数进行比较；

- 作为比较步骤的结果，启动流量控制装置，将氢气从第一氢气存储装置中释放到装有金属氢化物的第二氢气存储装置，启动金属氢化物中的放热反应，充分提高第二氢气存储装置的温度，并充分提高燃料电池的温度。
- 25

4. 根据权利要求 3 叙述的方法，进一步包括：在燃料电池工作期间，将燃料电池产生的热量输送给第二氢气存储装置，以使氢气从
- 30

金属氢化物中释放。

5 5. 根据权利要求 3 叙述的方法，在释放步骤之后，进一步包括启动流量控制装置的第二步骤，其中所述流量控制装置终止了氢气从第一氢气存储装置向第二氢气存储装置的释放。

10 6. 根据权利要求 5 叙述的方法，在第二启动步骤之后，进一步包括启动流量控制装置的第三步骤，其中氢气从第二氢气存储装置中输送给第一氢气存储装置。

7. 根据权利要求 3 叙述的方法，其中启动步骤进一步包括，将氢气从第二氢气存储装置释放到燃料电池。

15 8. 根据权利要求 3 叙述的方法，其中启动步骤进一步包括，将氢气从第一氢气存储装置释放到燃料电池。

20 9. 一种用于燃料电池工作的方法，包括打开流量控制阀门，将氢气释放到燃料电池，并将氢气从第一氢气存储装置中释放到装有金属氢化物的第二氢气存储装置，启动金属氢化物中的放热反应，充分提高第二氢气存储装置的温度，并充分提高燃料电池的温度。

10. 根据权利要求 3 叙述的方法，其中燃料电池工作产生的热量被输送到第二氢气存储装置。

使用不同热容的氢化物的燃料电池在低温下运行的方法及设备

5 技术领域

本发明通常涉及燃料电池，以及调节燃料电池的温度以使其能够在低温环境中工作的系统和方法。

背景技术

10 燃料电池是电化学电池，它将燃料氧化反应产生的自由能量转化为电能。典型的燃料电池包含燃料电极（阳极）和氧化剂电极（阴极），用电解质将其隔离。电极通过外部电路导线与负载（例如一种电路）形成电连接。在电路导线中，电流通过电子的流动进行传送，而在电解质中通过离子的流动传送，例如酸性电解质中的氢离子(H^+)，或者
15 碱性电解质中的氢氧根离子(OH^-)。多数应用中选择氢气作为燃料，这是因为它在合适的催化剂作用下具有高的反应率，以及它具有的高能量密度。类似地，在燃料电池阴极，最常用的氧化剂为氧气，对于地球上应用的燃料电池，它可以容易且经济地从空气中获得。

20 电解质中离子的导电性是决定燃料电池效率和使用环境的关键参数。对固体聚合电解膜(PEM)燃料电池的情况，由于水分子被包含在通过电解质传送氢离子的过程中，电解膜的离子导电性取决于膜的水化作用水平。典型地，燃料电池在充分水化时，特别是在室温下水饱和的条件下工作得很好。当电池的温度以及（进一步）电极温度在室温之下大大降低时，燃料电池的性能恶化。这种对电解质中水含量的
25 依赖限制了燃料电池在冰点温度之下的工作。在此低温下，电解质中离子的活力被严重削弱，因此燃料电池系统的输出下降。因此，对于PEM 燃料电池系统在寒冷环境中的实际工作，需要附加机制将燃料电池的温度提高并保持在周围环境的温度之上。

现有技术中，一些寻求解决这个问题方法包括在燃料电池系统上附加加热器、接触反应炉、绝热层或二级能源，在低温环境中启动之前提高燃料电池的温度。例如，Hamada 等（美国专利 5,314,762）介绍了一种与燃料电池一起使用、对燃料电池进行预热的接触反应炉的应用。其他的例如 Cargnelli 等（美国专利 5,753,383）描述了一种用于低温环境工作的燃料电池系统，它包括一个接触反应炉和一个热电元件。尽管现有技术解决了低温燃料电池工作的问题，但它们在降低了燃料电池系统的效率的同时还增加了复杂性及成本。

10 附图简要说明

图 1 为根据本发明的第一实施例的过程流程图。

图 2 图示了一种选定的金属氢化物材料的静态吸收-释放等温线。

图 3 表示不同氢化物的 van't Hoff 释放图。

15 图 4 描述了两种氢化物的 van't Hoff 释放图以及它们在热泵中的排列示意图。

图 5 为根据本发明的第二实施例的过程流程图。

图 6 为根据本发明的温度调节方法示意图。

图 7 为本发明另一个实施例的示意图。

20 优选实施例详细说明

公开了一种使用不同热容的燃料存储介质的燃料电池进行温度调节的设备和方法。调节温度的方法包括：测量一个或多个燃料电池的温度，将测得温度与目标值进行比较，根据比较结果从一系列可用控制方法中选择一种控制方法，使用选定的控制方法来启动并控制一个调温周期，启动一种流量控制装置来改变一个或多个燃料存储容器之间的燃料流量，其中，每个容器内装有燃料存储介质，它们在形成与分解过程中表现出不同的热含量。

25

30 如图 1 所示，为根据本发明的第一个实施例的调节燃料电池温度的典型流程图，其中矩形框代表过程中的结构实体，圆角框代表用于

实现不同结构实体的过程步骤。现在参见图 1，调节过程起始于对燃料电池系统 100 进行测温 110。为正确完成这个任务，典型的测量手段是热电偶、热敏电阻、电阻器、RTD、红外传感器及二极管。尽管优选实施例已经列出一些较为常用的温度测量方法，本发明不必限于使用这些方法。在优选实施例中介绍的结构中，可以使用任何温度测量方法。然后温度与预定的一系列理想目标值进行比较 120，这些值设计为令燃料电池提供最高的性能。比较的目的是评估燃料电池的观测温度与理想的或“最优的”工作条件相差多大。

在比较步骤 120 之后，从可用控制方法列表中选择一种控制方法 130。控制方法中含有必要的参数和逻辑，以定义燃料流量初始化过程 140，并依次开动流量控制装置 150。在控制方法中定义的一些关键参数包括：在第一和第二燃料储存容器间流动的距离和流速、在两个容器间流动的方向与持续时间，以及流入目标燃料电池的燃料流量。流量控制装置 150 的启动改变了一个或多个燃料电池的温度，并改变了它的工作参数 160。

图 2 示意了由一种金属氢化物假设为 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 吸收氢的等温线图。当氢气(H_2)与金属(M)表面接触时，多数金属将吸收氢。在这个阶段，氢以溶解在金属中的方式存在。吸收过程可以记为 $\text{M} \leftrightarrow \text{MH}_2$ 。使用双向箭头意味着反应可以在两个方向上发生。氢气的压力决定了反应的方向。在高的起始压力下，氢气进入金属。经过一段时间达到平衡，氢气进入金属的速率与离开金属的相同。如果氢气压力下降，氢气将从金属流出，进入周围环境。如果该环境是一个密封容器，压力将最终增大到再次达到平衡的点。这种简单的吸收氢的过程与压力成线性关系，用吸收等温线中向上陡峭倾斜的线性部分 210 表示。在金属氢化物系统中，一旦超过一个特定压力（如图 2 中 A 所示），氢气(H_2)被金属表面吸收，并分裂为氢原子(H)，进入晶格的空隙点内。在这个第二个阶段中，对应于图中接近水平的部分 220，氢原子可以被加入金属，而不会引起相应的压力增加，或增加得最小。这个平稳区

间 220 表示两相的平衡区间。在全部空隙点被填满时，氢金属比(H/M)达到饱和值。在这个点（如图 2 中 B 所示），不能在向金属晶格中加入额外的氢，继续增加氢气将引起相应的压力增加，用图 2 中向上陡峭倾斜的线性部分 230 表示。整个过程是可逆的，具有某种程度的滞后，而且过程依赖于温度。图 2 中画出同一种氢化金属材料在三个选定温度下的曲线族。在给定的温度下，每种特定的氢化物具有一个特定的平衡压力。这种关系首次被 van't Hoff 记录，并用关系式 $\ln(P)=A-B/T$ 表示，式中 P 为氢气压力，A 和 B 为图 2 中标注的拐点，T 为压力。

10

图 3 表示多种金属氢化物的一系列 van't Hoff 图。由于氢化物的形成为放热过程而分解为吸热过程，氢气可以在两种不同的氢化物中转移，氢化物处于两相平衡状态中的一种，使得一个系统获得热量而另一个释放热量。这是氢化物热泵的基本原理。Balk 的美国专利 5,862,855 中介绍了一种金属氢化物热泵的使用，在此将其作为参考。为了继续说明我们的发明如何帮助燃料电池在寒冷的环境条件下启动，现在描述一个示例。图 4 表示两种不同金属氢化物的 van't Hoff 图，氢化物 410 与氢化物 420。每种氢化物都处于它们的两相平衡状态。例如，氢化物 410 可以为 FeTiH ，氢化物 420 可以为 LaNi_5H_3 。当环境温度达到冰点 ($T=0^\circ\text{C}$)，氢化物 410 达到的平衡点压力约为 2atm.，而氢化物 420 达到的平衡点约为 0.5atm.（低于室温）。在起始阶段，开动流量控制装置 150，允许氢气从第一燃料存储容器中的氢化物 410 流入装有氢化物 420 的第二燃料存储容器（部分氢气作为反应的燃料，还被送入燃料电池）。这个作用用箭头 430 表示。由于氢化物 420 与燃料电池处于热平衡 ($T=0^\circ\text{C}$)，由于吸收氢气使得温度上升，如箭头 440 表示。当氢化物 420 的温度达到或超过燃料电池的工作温度时，流量控制装置关闭，然后，燃料电池利用它自身产生的热量以及从装有氢化物 410 的第一个燃料存储容器流出的燃料，在合适的温度下工作。一旦燃料电池工作于适当的温度，燃料电池产生的废热将保持氢化物的工作温度。然后运行流量控制装置 150，使得

30

燃料电池利用氢化物 420 提供的氢气工作。工作一直持续，直到压力下降至氢化物 420 稍微超出两相平衡阶段，并为下一次启动做好准备。然后系统可以专用从氢化物 410 中释放的氢气推动运行，直至耗尽。

5 尽管优选实施例中叙述了两种金属氢化物的使用，在不背离本发明的范围的情况下，其它在存储（放热）和释放（吸热）氢的过程中展现出热含量变化的材料也可以用于实现这样的设备，例如单层碳纳米管、化学氢化物或有机氢化物。

10 性能管理方法的第二个实施例如图 5 所示，它使用了具有一个反馈回路 570 的闭环结构，其中，作为启动流量控制装置的结果，工作参数的改变被反馈至选择控制方法的步骤中。选定的控制方法的参数和逻辑根据反馈信息进行精细调整。这个经修正的控制方法用于修正流量控制启动过程，然后第二次启动流量控制装置。按照需要，这个
15 反馈及修正过程反复执行。

 实现上述温度调节方法的设备包括：由两种吸收氢的材料构成的热泵，以及一个或多个燃料电池。热泵使用燃料电池产生的废热而得到再生。在热泵中使用氢化物是本领域中为人熟知的技术。图 6 表示
20 一种用于实现燃料电池温度调节方法的装置的示意图。设备 600 包括：一个或多个燃料电池 610，第一燃料存储容器 620，第二燃料存储容器 630，在第一和第二燃料存储容器之间的流量控制装置 640，在燃料电池与第二燃料存储容器之间的流量控制装置 645，以及一个控制部件 650。燃料电池与第二燃料存储容器 630 之间有热接触 615。热
25 接触可以通过不同的方法实现，例如一个或多个燃料电池与第二燃料存储容器间的直接热接触，通过在一个或多个燃料电池与燃料存储容器间放置热导体介质形成热接触，或者对流装置，例如在一个或多个燃料电池与燃料存储容器的主表面上放置铜片。在优选实施例中，通过
30 在一个或多个燃料电池与燃料存储容器间放置热导体介质形成热接触。流量控制装置 660，例如，金属或塑料管路将一个或多个燃料电

池、第一燃料存储容器与第二燃料存储容器连接起来。两个存储容器之间的燃料流量用流量阀的工作控制，它可以调节从两个燃料存储容器通向燃料电池的氢气的数量。依次地，阀门的工作由控制部件 650 控制。燃料电池上附着有一个或多个温度传感器 670，用来测量燃料电池的温度。每个燃料电池使用的温度传感器数目，以及它们在燃料电池上的位置，可以根据目标工作环境及燃料电池的设计而定制。由于温度测量技术为人熟知，本领域熟悉技术的人可以设计出许多不同的温度传感器方案。温度传感器连接至控制部件 650，使得电池温度可以被控制部件监测。

10

在所述装置的优选实施例中，将金属氢化物用作燃料存储容器内的燃料存储介质，将氢气用作燃料。一旦过程启动，流量控制装置 640 允许氢气沿路径 680 从第一燃料存储容器 620 向燃料存储容器 630 流动。起初，燃料存储容器 630 与燃料电池 610 间的流量控制装置 645 关闭，使得燃料存储容器 630 内的氢化物介质吸收来自燃料存储容器 620 的氢气。由于氢气的释放是吸热过程，燃料存储容器 620 冷却，由于燃料存储容器 620 内的氢化物介质吸收氢气是放热过程，燃料存储容器 630 的温度升高。由于燃料存储容器 630 与燃料电池热耦合，热量从燃料存储容器 630 向初始为冷却的电池 610 输送。在燃料电池被加热后，燃料存储容器 630 与燃料电池 610 间的流量控制装置 645 被打开，打开流量通道 685，氢气流入燃料电池。一旦燃料电池的温度达到预先确定的设定点，控制部件 650 关闭流入燃料存储容器 630 的氢气流，并打开第一燃料存储容器 620 与燃料电池 610 之间的流量通道 690。这是系统的正常工作模式。当燃料电池的温度升高到燃料存储容器 630 内的氢化物介质的裂解温度之上时，从氢化物 630 中产生氢气并可以被燃料电池利用。控制部件开启并关闭流量通道 680、685 和 690，其作用是调节燃料电池的温度，并在工作过程中不同的时间从燃料存储容器 620 和 630 之中选择一个作为系统氢气来源。由于第二燃料存储容器 630 主要用作燃料电池在寒冷环境中启动的加热源，它的尺寸可以大大小于用作主燃料提供源的第一燃料存储容器 620。

30

并且，用在容器 620 内的金属氢化物是使氢气的存储达到最优，而容器 630 内的氢化物使得用于使燃料电池能够实现快速低温启动的氢气吸收过程达到最优。

5 图 7 示意了发明的另一个实施例，其中在燃料电池的启动中使用了两个氢气源。第一氢气源 720，例如金属氢化物容器、碳纳米管或压缩氢气源提供燃料电池 710 工作需要的绝大部分燃料。更小的第二氢气源 730 连接到第一氢气源 720 上，它是一种在裂解中展现热含量变化的金属氢化物。通过一个三路阀门 740 以及适当连接的气体管路
10 760，两个氢气源 720、730 与燃料电池 710 连接。在启动阶段，所有部件都在大约相同的温度上，第一氢气源 720 的压力高于第二氢气源 730 的压力，当阀门 740 打开，氢气从第一来源 720 流入第二来源 730。可选地，它还可以流入燃料电池 710。进入第二氢气源 730 的氢气被进行放热反应的金属氢化物吸收，放热反应产生的部分或者全部热量
15 被输入燃料电池 710，它与第二氢气源保持热接触。消除了从金属氢化物产生的热，使得放热反应持续进行，则有更多的氢气流入第二来源。当燃料电池供能（即开始提供电能）时，它也产生废热，被输送回第二氢气源 730。通过恰当地配置三路阀门 740 和两个氢气源 720、730 的尺寸，无需运行传感器和控制器，就可以使系统在工作中达到
20 平衡。

 尽管优选实施例中介绍了两个容器的使用方法，其中装有具有不同吸收/释放特性的金属氢化物，还可以使用多于两个装有具有不同吸收/释放特性的金属氢化物的容器来实现本发明。本发明使燃料电池可以在低温环境中启动并工作。通过在工作状态中正确地管理燃料电池
25 的温度，还增强了燃料电池的性能。这些结果是通过使用具有不同热容的不同燃料存储介质获得的，这些介质用于燃料电池使用的燃料。这种利用燃料存储材料的内在不同属性的方法，消除了现有技术方案遇到的问题，方案中需要在燃料电池系统中附加加热器、接触反应炉、
30 绝热层或二级能源，以在启动前升高燃料电池的温度。因此，本发明

提供了管理燃料电池在低温下运行的方法和装置，它克服了现有技术中这类常规方法和装置的缺点。这个新的温度调节方法易于实现和控制。

- 5 尽管已经图示并介绍了本发明的优选实施例，需要明确的是发明没有受到限制，希望所提供的权利要求覆盖落在本发明的精神和范围内的其他等效技术。

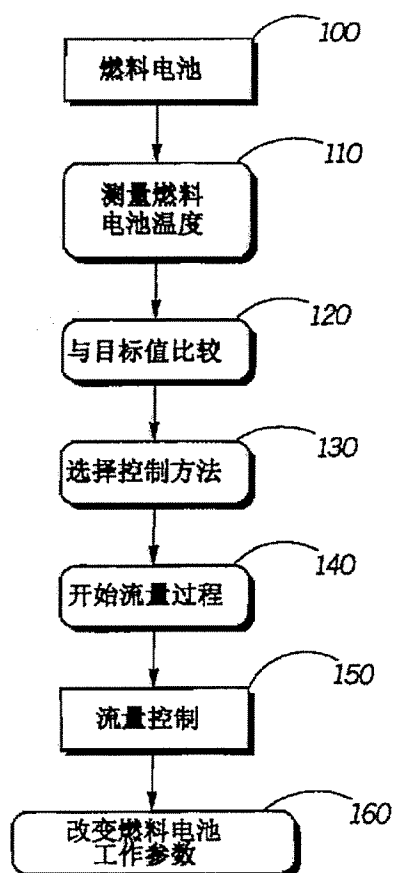


图1

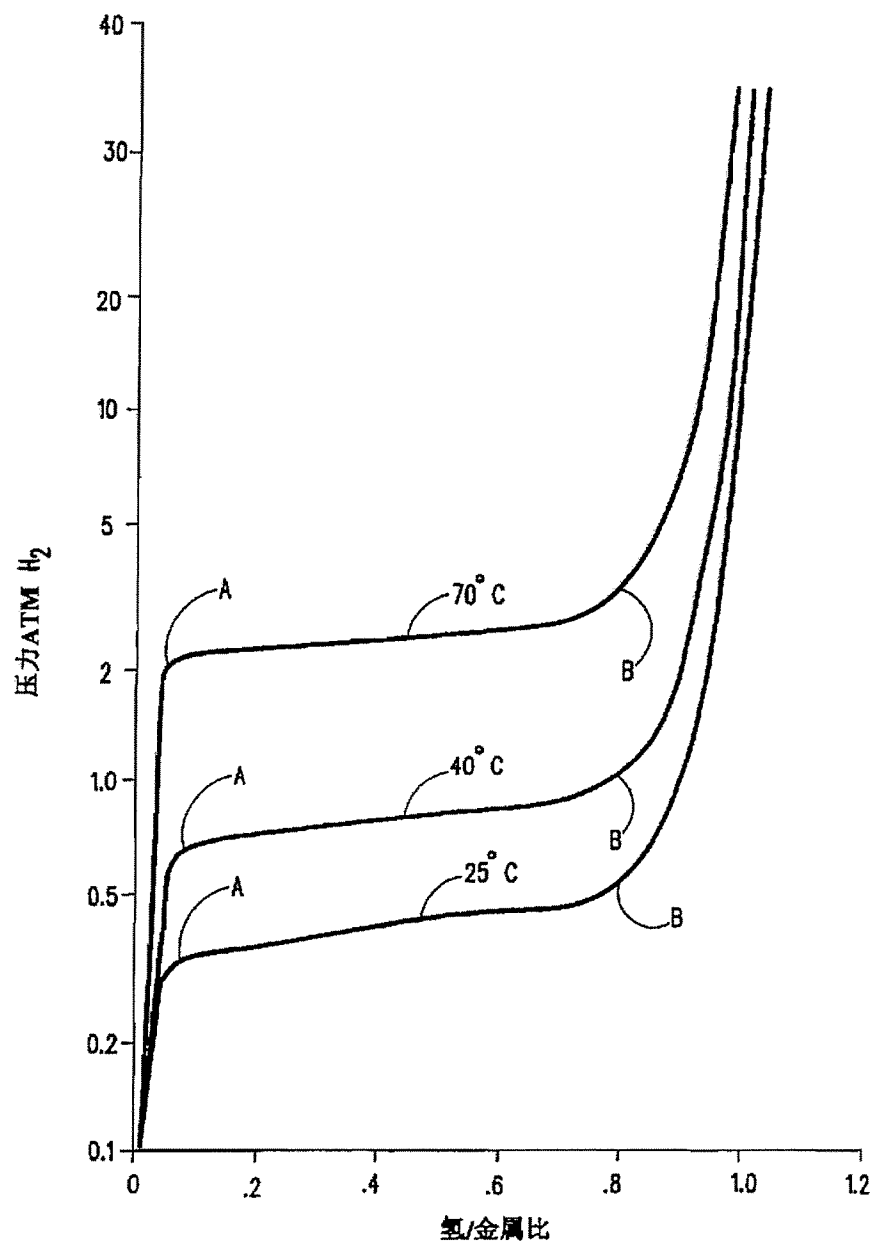


图2

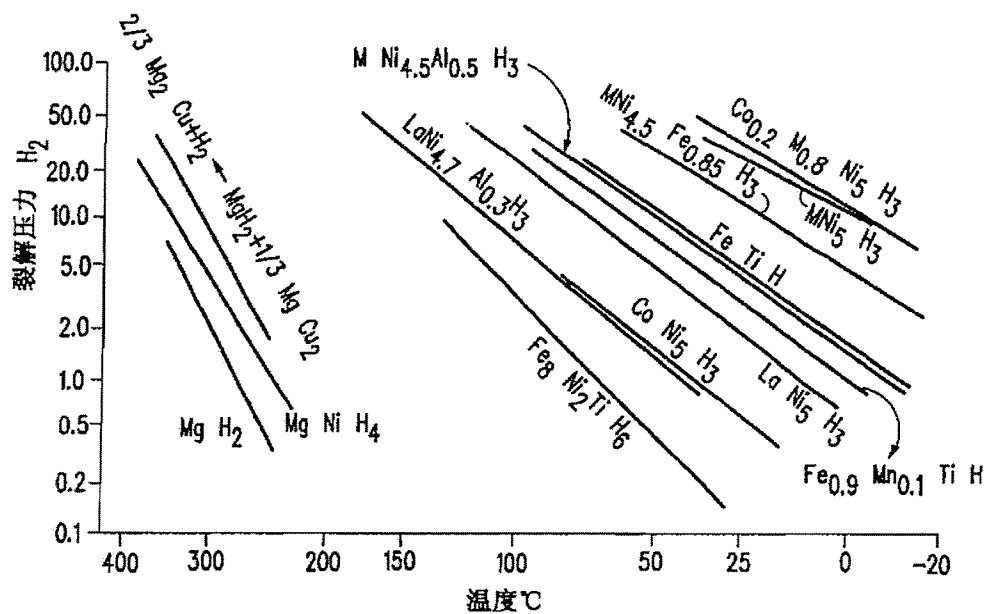


图3

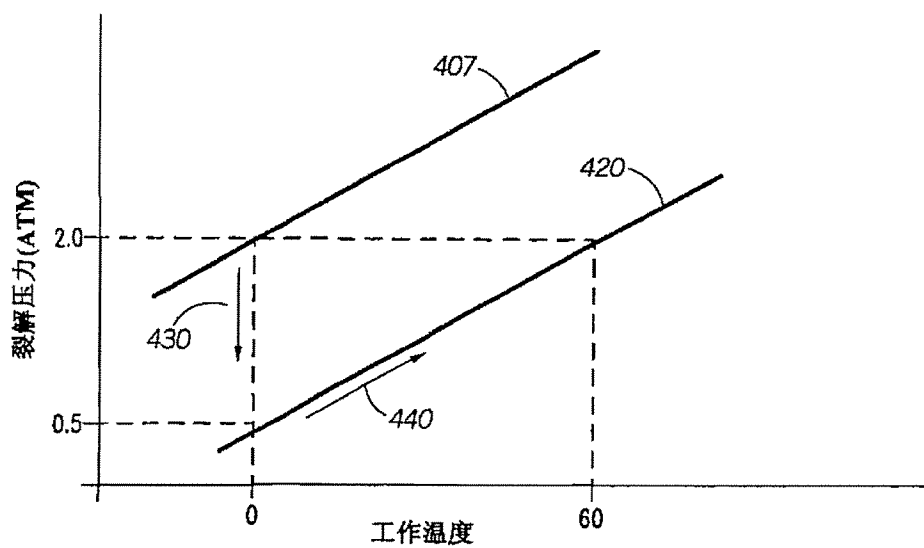


图4

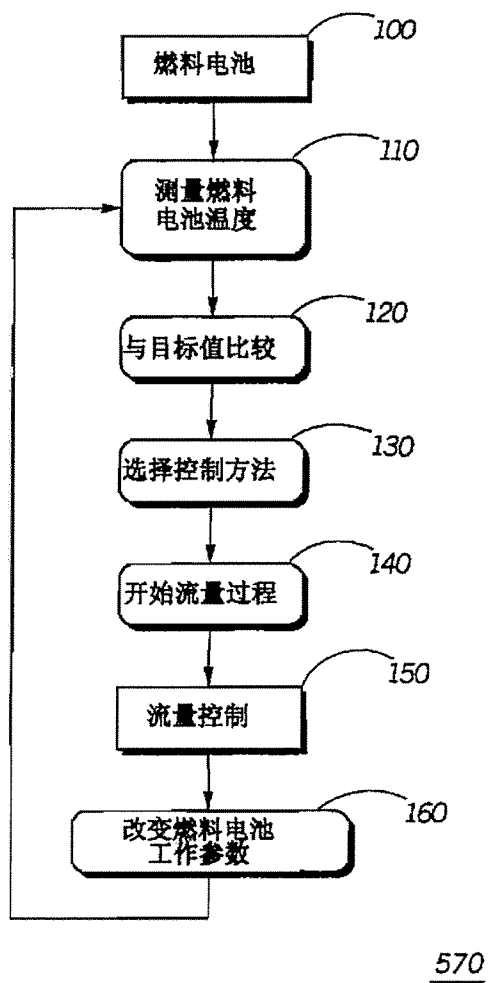


图5

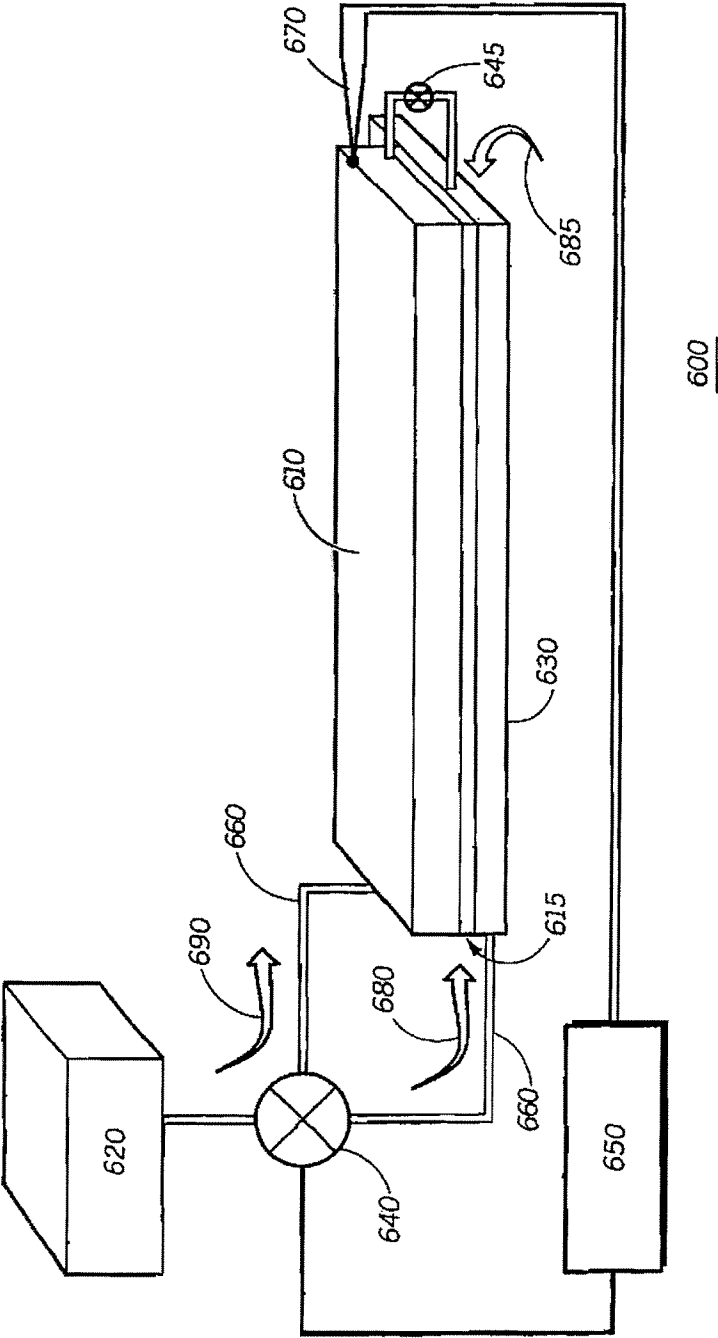
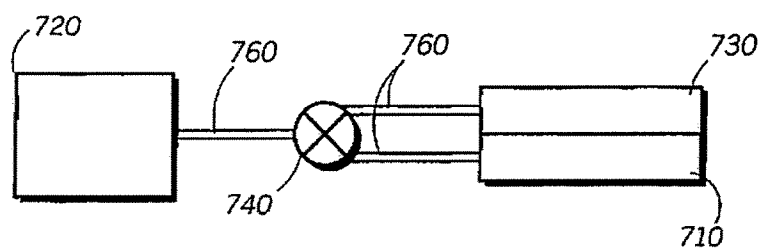


图6

**图7**